

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 39 13 581 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 13 581.0
㉑ Anmeldetag: 25. 4. 89
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 90

⑤1 Int. Cl. 5:
H01 M 8/04
H 01 M 8/22
// B01D 53/14

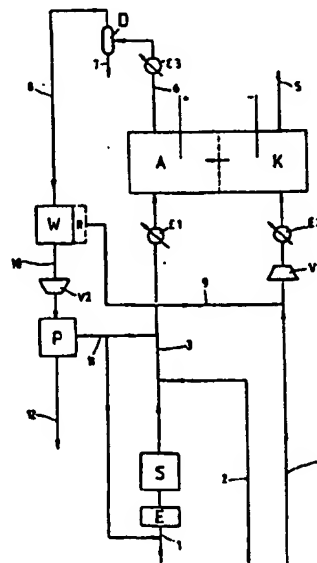
DE 39 13 581 A1

㉗ Anmelder:
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

㉘ Erfinder:
Schramm, Walter, 8000 München, DE

⑤4 Verfahren zum Betrieb von Brennstoffzellen

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wie den Typen Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) und Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) werden Wasserstoff und Sauerstoff unter Erzeugung elektrischer Energie zu Wasser umgesetzt. Dazu wird anodenseitig Wasserstoff und kathodenseitig Sauerstoff zugeführt. Da die zugeführten Gasmengen jedoch nicht vollständig umgesetzt werden, bilden sich Abgase auf Seiten der Anode wie der Kathode. Das Anodenabgas enthält unter anderem Wasserstoff und Kohlendioxid. Diese Komponenten werden aus dem Abgasstrom abgetrennt, beispielsweise mittels Wäsche und/oder Adsorptionsverfahren, und der erhaltene Wasserstoff zur Anode rezykliert. Für den Betrieb einer Anlage mit MCFC wird auch das aus dem Anodenabgas abgetrennte Kohlendioxid wiederverwendet, indem es dem Sauerstoffstrom zur Kathode zuge-mischt wird.



DE 39 13 581 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wobei kathodenseitig zugeführter Sauerstoff mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid an der Anode unter Gewinnung von elektrischer Energie zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt wird.

Ein Verfahren zum Betrieb von Brennstoffzellen ist aus der deutschen Anmeldung P 38 10 113 bekannt. Für die Stromerzeugung mittels Brennstoffzellen wird andererseits Wasserstoff und Kohlenmonoxid benötigt, die unter Energiegewinnung, d.h. Stromerzeugung, oxidiert werden. Im bekannten Verfahren liefert ein Steamreformer das H_2 - und CO -reiche Brenngas während der Sauerstoff der Luft entstammt. Das bekannte Verfahren beschäftigt sich speziell mit der sogenannten Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), welche als Elektrolyten eine Karbonatschmelze enthält. Diesem Sauerstoffionen leitenden Elektrolyten wird kathodenseitig Kohlendioxid und Sauerstoff zugeführt, welche an der Kathode zu CO_3^{2-} -Ionen umgewandelt werden. Die durch den Elektrolyten diffundierenden CO_3^{2-} -Ionen werden an der Anode mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Der Umsatz von Wasserstoff an der Anode mit Sauerstoff zu Wasser ist jedoch nicht vollständig, wodurch im Anodenabgas noch Restwasserstoff enthalten ist. Das Anodenabgas wird daher zur weiteren Verwendung für die Unterfeuerung des Synthesegaserzeugers benutzt, in welchem in endothermer Reaktion Kohlenwasserstoffe zu H_2/CO -Synthesegas umgesetzt werden.

Zur Verwendung im MCFC-Verfahren kann das Kohlenmonoxid des Synthesegases durch Konvertierung in CO_2 umgewandelt werden. Wird dagegen eine Anordnung des Zelltyps Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) verwendet, ist keine derartige Konditionierung notwendig, da das Kohlenmonoxid in den Brennstoffzellen selbst konvertiert und gebildetes Kohlendioxid mit dem Anodenabgas abgegeben wird.

Ein weiterer bekannter Zelltyp betrifft Brennstoffzellen mit interner Reformierung. Auf dem "International Seminar, The Netherlands" vom 26. bis 29. Oktober 1987, wurde von K. Kishida et al ein Verfahren mit interner Reformierung vorgestellt, unter dem Titel "Evaluation of Internal-Reforming Molten Carbonate Fuel Cell for on-site application". Brennstoffzellen mit interner Reformierung werden mit gebundenem Wasserstoff, d.h. in Form von Kohlenwasserstoffen, beschickt. So wird beispielsweise vorgereinigtes Erdgas eingesetzt, woraus die Brennstoffzellen unter Ausnützung der in der Zelle entstehenden Umsatzwärme und des Wasserdampfes den notwendigen Wasserstoff selbst produzieren. Auch bei Brennstoffzellen dieses Typs ist im Anodenabgas überschüssiger Wasserstoff vorhanden, so daß das Anodenabgas häufig zur Erzeugung von Prozeßdampf verbrannt wird.

Die vorgenannte Behandlung des Anodenabgases, einmal zu Unterfeuerungszwecken für den Synthesegaserzeuger und einmal zur Erzeugung von Prozeßdampf, stellt eine unzureichende Nutzung des Energieinhalts des darin enthaltenen Wasserstoffes dar.

Aufgabe der Erfindung ist es, das Anodenabgas energetisch günstiger zu verwerten, als dies im aufgezeigten Stand der Technik bisher vorgesehen ist.

Die Erfindung löst diese Aufgabe, dadurch, daß das Wasserstoff und Kohlendioxid enthaltende Anodenabgas in wenigstens einer Stufe aufbereitet und in Teilstrom

me zerlegt wird, von denen wenigstens einer mindestens teilweise zur Anode rezykliert wird und gegebenenfalls ein weiterer Teil zur Kathode zurückgeführt wird.

Das Anodenabgas, welches in nicht unbeträchtlichem Maße Wasserstoff enthält, wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch geeignete Maßnahmen aufbereitet und aufgetrennt, wobei für die Brennstoffzelle verwertbare Komponenten zurückgeführt werden.

Insbesondere gilt dies für den im Anodenabgas enthaltenen Wasserstoff, der zur effektiven Energieausbeute abgetrennt und zur Anode rezykliert wird und nicht mehr wie bislang minderwertiger Energieerzeugung dient. Die Rückführung in der Brennstoffzelle nicht verbrauchten Wasserstoffs erbringt eine bessere Energieausbeute, trotz des Umstandes, daß das Anodenabgas aufbereitet wird.

Besonders günstig ist, den Wasserstoff mittels Druckwechseladsorption aus dem Anodengas abzutrennen.

Bei der Druckwechseladsorption wird das Anodenabgas, das bereits vorgereinigt sein kann, unter Druck über ein Adsorptionsmittel geleitet, welches bis auf Wasserstoff die übrigen Komponenten des Anodenabgasstromes zurückhält. Ist das Adsorptionsmittel beladen, wird es durch Druckabsenkung, gegebenenfalls unterstützt durch eine Spülung mit nichtadsorbierbarem Gas, regeneriert. Um einen konstanten Strom an gereinigtem, zu rezyklierendem Wasserstoff zu gewährleisten, kommen zwei oder mehrere parallel geschaltete Adsorber zum Einsatz, von denen jeweils mindestens einer in Adsorption ist.

Die Erfindung vorteilhaft ausgestaltend wird ebenfalls Kohlendioxid aus dem Anodenabgas abgetrennt und zur Kathode zurückgeführt.

Diese Ausgestaltung ist für den Betrieb von MCFC-Anlagen vorgesehen. Wie aus dem Stand der Technik bekannt, dient das Kohlendioxid dem Sauerstofftransport durch die Karbonatschmelze zur Anode, wo aus den CO_3^{2-} -Ionen wieder CO_2 -Moleküle zurückgebildet werden, die neben Wasserstoff mit dem Anodenabgas abgezogen werden. Da der Kathode einer Brennstoffzelle durch den internen Verbrauch ständig Kohlendioxid zugeführt werden muß, ist von Vorteil diese Zufuhr durch einen CO_2 -Kreislauf über das Anodenabgas zu unterstützen.

Für den Betrieb einer SOFC-Anlage hingegen ist keine Kohlendioxidrückführung erforderlich, so daß das Kohlendioxid mit dem bei der Wasserstoffabtrennung entstehenden Restgas verworfen wird.

Die Erfindung weiterbildend wird das Kohlendioxid mittels Druckwechseladsorption oder Wäsche aus dem Anodenabgas abgetrennt.

Beide Abtrennverfahren sind als äquivalent anzusehen.

So kann die Druckwechseladsorption gleichzeitig zur Gewinnung von Wasserstoff, als nichtadsorbierter Komponente, und von Kohlendioxid, als adsorbierter Komponente, dienen. Das Kohlendioxid wird dabei während des Regeneriervorganges des Adsorptionsmittels gewonnen. Wird das Kohlendioxid mittels Wäsche aus dem Anodenabgas abgetrennt, empfiehlt sich die Wäsche vor der Wasserstoffabtrennung mittels Druckwechseladsorption durchzuführen. So muß der Wasserstoff nur noch von den nicht ausgewaschenen Komponenten befreit werden, was zu einer Verringerung der Größe der Adsorberstation führt. Der Einsatz einer Wäsche zur Kohlendioxidabtrennung ist daher von besonderem Vorteil bei Anodenabgasen hohen CO_2 -Gehalts. Das Kohlendioxid wird in der Wäsche vom Waschmittel

absorbiert und bei der Regenerierung des beladenen Waschmittels gewonnen.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Aufbereitung des Anodenabgases ist nicht nur auf MCFC- und SOFC-Anlagen beschränkt, die das Wasserstoffbrenngas über einen Synthesegaserzeuger erhalten, sondern kann vorteilhaft bei Brennstoffzellenanlagen eingesetzt werden, denen der Wasserstoff in gebundener Form zugeführt wird.

Dabei handelt es sich um Anlagen mit sogenannter interner Reformierung, deren Kohlenwasserstoffeinsatzstrom der rezyklierte Wasserstoff und gegebenenfalls dem Sauerstoffeinsatzstrom das Kohlendioxid zuge-mischt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand der schematischen Figur beispielhaft beschrieben. Der Anschaulichkeit halber ist dabei nur eine Brennstoffzelle dargestellt.

Ein Erdgaseinsatzstrom 1 wird einer Entschwefelung *E* und einem Synthesegaserzeuger *S* zugeleitet, in welchem die Kohlenwasserstoffe zu einem H_2/CO_2 -Synthesegas umgesetzt werden. Dieses Wasserstoffgas 3 kann bei Bedarf mit Wasserdampf 2 versetzt werden. Nach Anwärmung in Wärmetauscher *E* 1 auf die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle wird der Strom der Anodenseite *A* zugeführt. In diesem speziellen Beispiel handelt es sich um eine Brennstoffzelle mit Karbonatschmelze, in welcher der Sauerstoff für die Wasserstoffumsetzung in Form von CO_3^{2-} -Ionen transportiert wird. Dazu wird ein Sauerstoffeinsatzstrom 4, d.h. Luft oder sauerstoffangereicherte Luft, dem Kohlendioxid zugesetzt wurde, in Verdichter *V* 1 auf den Arbeitsdruck der Brennstoffzelle verdichtet und in Wärmetauscher *E* 2 auf Betriebstemperatur erwärmt der Kathodenseite der Brennstoffzelle zugeleitet. An der Kathode bilden sich CO_3^{2-} -Ionen, die durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren und dort mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt werden.

Überschüssiger Sauerstoff und Kohlendioxid auf der Kathodenseite werden mit dem Kathodenabgas 5 entfernt. An der Anodenseite tritt wiederum ein Anodenabgas 6 auf, welches neben Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser weitere Komponenten enthält, die mit dem Wasserstoffeinsatzstrom eingebracht wurden. Nach Abkühlung des Anodenabgases in Wärmetauscher *E* 3 wird in Abscheider *D* das Wasser abgetrennt und abgezogen 7. Das nun von Wasser weitgehend befreite Anodenabgas 8 wird einer Wäsche *W* zur Kohlendioxidabtrennung unterzogen. Das verbleibende Wasserstoff enthaltende Gas 10 wird nach vorheriger Kompression in Verdichter *V* 2 mittels Druckwechseladsorption in Adsorberstation *P* in einen Wasserstoffstrom 11 und ein Restgas 12 zerlegt. Der Wasserstoff-Recyclestrom 11 wird in zwei Teilströme aufgeteilt, wovon einer dem zu reformierenden Erdgaseinsatzstrom 1 und einer dem Wasserstoff-Synthesegas 3 zugesetzt wird. Die Zumischung kann jedoch wahlweise (hier nicht dargestellt) ebenso vollständig vor der Entschwefelung *E* erfolgen. Die bei der Regeneration *R* des Waschmittels der Kohlendioxidwäsche anfallende Kohlendioxidfraktion 9 wird vorteilhaft dem Sauerstoffeinsatzstrom 4 vor der Verdichtung *V* 1 zugemischt und zur Kathodenseite zurückgeführt.

Für den Betrieb einer SOFC-Anlage würde keine Zumischung der Fraktion 9 zu dem Sauerstoffeinsatzstrom erfolgen.

Ebenso kann bei Zellen mit interner Reformierung der Synthesegaserzeuger *S* entfallen. Der Wasserdampf

2 wie der Wasserstoffrecyclestrom 11 würden dem Erdgaseinsatzstrom 1 zugemischt und nach dessen Anwärmung auf Brennstoffzellenbetriebstemperatur der Anodenseite *A* zugeleitet.

Mit der erfindungsgemäßen Ausführung entsprechend der Figur läßt sich ein Gesamtwirkungsgrad der Anlage von ca. 70% erreichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wobei kathodenseitig zugeführter Sauerstoff mit Wasserstoff an der Anode unter Energiegewinnung zu Wasser umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoff und Kohlendioxid enthaltende Anodenabgas in wenigstens einer Stufe aufbereitet und in Teilströme zerlegt wird, von denen wenigstens einer mindestens teilweise zur Anode rezykliert wird und gegebenenfalls ein weiterer Teil zur Kathode zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Anodenabgas der darin enthaltene Wasserstoff abgetrennt und zur Anode rezykliert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff mittels Druckwechseladsorption aus dem Anodenabgas abgetrennt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlendioxid aus dem Anodenabgas abgetrennt und zur Kathode zurückgeführt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß CO_2 mittels Druckwechseladsorption oder Wäsche aus dem Anodenabgas abgetrennt wird.
6. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für den Betrieb von Brennstoffzellen denen Wasserstoff in gebundener Form zugeführt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

